

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-284583

(43)Date of publication of application : 15.11.1989

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

C01G 9/08

H05B 33/14

(21)Application number : 63-113499

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 12.05.1988

(72)Inventor : NISHIHARA AKIRA

SAKAI YOICHI

YOSHIZUMI MOTOHIKO

(54) EL PHOSPHOR BASED ON DISPERSED ZNS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title phosphor used for an electroluminescent element consisting of a transparent conductive layer, a luminescent layer, and a back electrode, exhibiting excellent luminance and life, by covering a part of the surface of a ZnS phosphor particle with a metal oxide.

CONSTITUTION: ZnS is mixed with Cu, Mn, Al, Mg, etc., as activator and Cl, Br, I, etc., as co-activator. This mixture is baked in an atmosphere of H<sub>2</sub>S to give ZnS phosphor particles, which are treated with an alkoxide of Ti, Al, Si or Zr and hydrolyzed to cover a part of the surface thereof with a metal oxide, such as TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub>, in such an amount that the intensity of the Zn element of the ZnS phosphor, determined by X-ray photoelectron spectroscopy, is 30-90% of that of the Zn element of an uncovered ZnS phosphor.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-284583

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月15日

C 09 K 11/08

G-7215-4H

C 01 G 9/08

7202-4G

H 05 B 33/14

7254-3K 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ZnS分散型EL蛍光体

⑯ 特 願 昭63-113499

⑰ 出 願 昭63(1988)5月12日

⑱ 発 明 者 西 原 明 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 坂 井 洋 一 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 吉 住 素 彦 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ZnS分散型EL蛍光体

2. 特許請求の範囲

1) ZnS粒子表面を金属酸化物がX線光電子分光分析(XPS)により測定する場合にZnS蛍光体のZn元素の強度が未被覆のZnS蛍光体のZn元素に対して30%以上90%以下の範囲の量で被覆していることを特徴とするZnS分散型EL蛍光体粒子。

2) 上記金属酸化物はTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>またはZrO<sub>2</sub>であり、金属アルコキシドを加水分解することにより得られることを特徴とする請求項1に記載のZnS分散型EL蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、透明導電層、発光層、背面電極からなる電場発光素子において、発光層に含有されるZnS蛍光体を金属酸化物で表面処理することにより、蛍光体の輝度、寿命を向上したZnS分散型EL蛍光体の改良に関するものである。

(従来の技術と問題点)

従来、ZnS分散EL型蛍光体はZnSにCu、Al等を活性化剤として添加してH<sub>2</sub>S等の雰囲気中で焼成することにより得られていたが、この方法で得られた蛍光体を用いて作製した発光素子は輝度が低く寿命が短いという欠点があった。これは分散型EL電場発光素子は以下に記すようにSbをドーピングしたSnO<sub>2</sub>やSnをドーピングしたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等からなる透明導電層を被覆したガラス基板と、その上にZnS蛍光体、BaTiO<sub>3</sub>等の誘電体、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等のバインダーからなる発光層と、さらにその上にAl等の金属からなる背面電極により構成されており、発光層中のZnS蛍光体粒子が十分に接触

し、おらず高電場を必要とし、またZnS蛍光体粒子同志の周辺で漏洩電流を生じるためである。さらにZnSは微量の水分で分解されやすく、 $Zn(OH)_2$ またはZnOを生じやすく、それによっても輝度が低下するので加熱処理、酸エッチング処理等が行なわれている。またZnS表面を金属酸化物で均一に被覆して劣化を防止する方法もとられているが、逆に導電性低下をまねき十分な高輝度、長寿命を得ることができない。

ZnSの耐湿性を向上させるために金属アルコキシドの加水分解またはゾルゲル法によってZnS粒子の表面に金属酸化物の被覆を形成したものは知られている。然し従来既知のものは粒子の表面が全面的に金属酸化物が被覆されているので、電場発光素子としては十分に機能を発揮しえない。

(問題解決にかかる知見)

本発明者らはZnS蛍光体の表面を均一に金属酸化物で被覆するのではなく、ZnSの水に対する活性を低めれば蛍光体の機能を低下させないで、耐湿性が向上するのではないかと予測に基づき、

鋭意検討した結果、金属アルコキシドのZnS粒子表面での加水分解反応を制御することにより、予想以上に高輝度、長寿命のZnS蛍光体を得る方法を見出し本発明に至った。

(発明の構成)

本発明は、ZnS粒子表面を金属酸化物がX線光電子分光分析(XPS)により測定する場合にZnS蛍光体のZn元素の強度が未被覆のZnS蛍光体のZn元素に対して30%以上90%以下の範囲の量で被覆していることを特徴とするZnS分散型EL蛍光体粒子を提供する。

好ましい金属酸化物は $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 等であり、対応するアルコキシドから生成される。

金属アルコキシドがZnS粒子表面の親水基と反応し、粒子の表面で $Zn-O-M$ (金属)を形成することによりZnS粒子全体の表面活性が低下して、水との反応性が弱まるとともに表面処理により樹脂への分散性が高まり、さらにZnS粒子表面の金属酸化物の被覆量を制御することによりZnSの導電

- 3 -

性が阻害されないため高輝度・長寿命のZnS蛍光体を得られると説明できる。

本発明におけるZnS蛍光体粒子表面の金属酸化物の付着量はX線光電子分光分析(XPS)により規定され、金属酸化物で被覆されていないZnS蛍光体のZn元素の強度を100%とし、金属酸化物で完全に被覆されたときの強度を0%とすると、Zn元素の強度が30%以上90%以下の範囲である。Zn元素の強度が30%未満ではZnS蛍光体粒子表面に金属酸化物が多量に存在するため導電性が悪くなり輝度が低下する。またZn元素の強度が90%を超える範囲においてはZnSの表面活性が抑制されず従来品との有意差が認められない。また当然のことながらZnS蛍光体の粒子表面の一部が金属酸化物で被覆されていることが前提条件であり、金属酸化物の添加量はZnS蛍光体に対して好ましくは10重量%以下の範囲であり、深さ方向の分析を行って金属酸化物とZnS蛍光体の混合物でないことを確認しなければならない。

粉末の表面被覆率を調べることは難しく、本発

- 4 -

明者らはX線光電子分光分析法により行なった。これは表面分析手法の一つであり、これによれば粉末の表面被覆はある面積に平均化して表わされるので、粉末の被覆の程度を判定することができる。表面被覆されたものと単なる混合物は見掛けの表面Zn強度が同じでも、 $Ar$ エッチングにより深さ方向の分析を行うことによって明確に区別できる。

本発明における金属酸化物は、好ましくは $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 等であり、これらの金属アルコキシドを加水分解することにより得られる。またアルコキシドの種類は上記金属のメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、プロポキシド、ブトキシド等から選ばれ、具体的にはチタニウムテトライソプロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、シリコンテトラメトキシド(メチルシリケート)、シリコンテトラエトキシド(エチルシリケート)、ジルコニウムテトラブトキシド等である。さらに上記金属アルコキシドの縮合物(部分加水分解物)も使用することができる。

- 5 -

- 6 -

また金属アルコキシドの加水分解を調整したり、例えば加水分解の早いジルコニウムテトラボキシドをシリコンテトラエトキシドと混合する等、その他酸化物の電気的特性を付加するためチタニウムテトライソプロポキシドを混合する等、上記の金属アルコキシドを混合して用いても良い。

本発明では、ZnS蛍光体の粒子表面上の金属アルコキシドの加水分解反応を制御することにより、ZnS 蛍光体の表面に付着する金属酸化物の量の調整を行なっている。例えばあらかじめ ZnS 蛍光体を 300℃以下で加熱して表面吸着水を除去した後表面処理を行なったり、加水分解に必要な水の量を規定量以下（ $n$  価の金属で  $n/2$  モル以下）としたり、金属アルコキシドを水不溶の溶媒、例えばベンゼン等で希釈して加水分解の安定性を高めたり、浸漬時間を短かくして反応を抑制したりして ZnS 蛍光体の表面処理反応を行なっている。金属酸化物の付着量は X 線光電子分光分析 (XPS) により ZnS 蛍光体の表面の Zn 強度を測定して規定される。

- 7 -

ここで得られた蛍光体 ZnS 10 重量部を特級エチルアルコール (99.5%) 100 重量部に分散させた後、チタニウムテトライソプロポキシドを 0.1 重量部加えて 2 時間十分に混合攪拌した。その後濾過して溶媒を除去した後 0.2N アンモニア水 100 重量部に ZnS 蛍光体を 1 時間分散させ、再び遠別して 200℃の真空乾燥で 3 時間乾燥した。ここで得られた  $TiO_2$  処理 ZnS 蛍光体の表面 Zn 元素強度を X 線光電子分光分析 (XPS) により測定し、処理前の ZnS 蛍光体の表面 Zn 元素強度と比較したところ、処理前に対して 90% であった。また、上記比率で ZnS 蛍光体と  $TiO_2$  を混合したものの Zn 強度は 96% であった。

また Ar エッチングにより深さ方向の分析を行なったところ、1 分のエッチングで Zn 強度が 92%、3 分のエッチングで 96%、5 分のエッチングで 98% となり、ZnS 表面が  $TiO_2$  で被覆されていることが確認された。一方比較に用いた混合品は、同様に Ar エッチングにより深さ方向の分析を行なっても Zn 強度に変化がなかった。

- 9 -

なお本発明に用いられる ZnS 蛍光体は分散型 EL 蛍光体であり、通常 ZnS に Cu、Mn、Al、Mg 等を活性化剤として、Cl、Br 或いは I を補助活性化剤として加えた後 800~1,000℃で  $H_2S$  雰囲気中で焼成して得られるものであり、蛍光を発するものであれば何れでも良い。

(発明の効果)

以上述べたように本発明による金属酸化物処理 ZnS 蛍光体は透明導電層、発光層、背面電極からなる電場発光素子において、輝度・寿命に優れた特性を発揮する。

(発明の具体的開示)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例 1

高純度の ZnS 100 重量部に酢酸第二銅 0.25 重量部、硫酸アルミニウム 0.23 重量部を加え、さらにフラックスとして塩化バリウム 0.13 重量部添加して十分に混合した後  $H_2S$  雰囲気中 980℃で 10 時間焼成を行なって、平均粒径 20  $\mu m$  の ZnS 蛍光体を得た。

- 8 -

次いで  $TiO_2$  処理 ZnS 蛍光体をシリコングリース (信越化学製、HIVAC-G) (バインダー) と容積比 1:1 で混合して発光層 (厚さ 100  $\mu m$ ) とした電場発光素子を作製し、10kHz で 500V 印加して輝度を測定した。その結果 650nt であった。

また初期輝度 100nt で 10kHz 印加して温度 40%、温度 20℃の条件で輝度 20nt になるまでの時間を測定した。その結果 58 時間であった。

以下の実施例は表面処理方法だけについて述べ、金属酸化物処理 ZnS 蛍光体の未処理に対する表面 Zn 元素強度比と電場発光素子の輝度・寿命は各々実施例 1 と同様に測定しその結果を第 1 表に記してある。

#### 実施例 2

実施例 1 で生成した ZnS 蛍光体 (以下未処理 ZnS 蛍光体と称する) 10 重量部をあらかじめ 300℃で 1 時間加熱処理した後、特級エチルアルコール 100 重量部に分散させた後、チタニウムテトライソプロポキシド 2 重量部を加えて 10 時間十分に混合後、1N アンモニア水を滴下して pH 8 としさらに

- 10 -

5時間攪拌した。その後濾別して24時間風乾した後、200℃の真空乾燥器で3時間乾燥して $TiO_2$ 処理ZnS蛍光体を得た。

#### 実施例3

未処理ZnS蛍光体 10重量部をベンゼン20重量部に分散させた後、アルミニウムトリイソプロポキシド 0.1重量部添加して5時間混合後特級エチルアルコール80重量部を加えて2時間攪拌した。その後濾別して24時間風乾した後、100℃で24時間乾燥して $Al_2O_3$ 処理ZnS蛍光体を得た。

#### 実施例4

未処理ZnS蛍光体 10重量部を特級エチルアルコール10重量部に分散させた後、ジルコニウムテトラブトキシド 3重量部添加して、10,000rpmの高速で5分間攪拌した。その後濾別して24時間風乾後500℃で1時間焼成して $ZrO_2$ 処理ZnS蛍光体を得た。

#### 実施例5

未処理ZnS蛍光体 10重量部をエチルアルコール 100重量部に分散させた後、シリコンテトラエ

キシド0.2重量部添加して2時間攪拌後 $Ti-HCl$  0.01重量部添加して60℃に加温して1時間攪拌した。その後スプレードライヤーにて250℃で噴霧乾燥して $SiO_2$ 処理ZnS蛍光体を得た。

#### 実施例6

未処理ZnS蛍光体 10重量部を四塩化炭素10重量部に分散させた後、シリコンテトラエトキシド 1.8重量部とチタニウムテトライソプロポキシド 1.5重量部添加して、30分間攪拌後濾別し24時間風乾した。その後500℃で1時間焼成して $SiO_2$ ・ $TiO_2$ 処理ZnS蛍光体を得た。

#### 比較例1

未処理ZnS 蛍光体を実施例1と同じ方法で電場発光素子を作製し、同じ条件で輝度と寿命を測定した。その結果を第1表に記した。

#### 比較例2

未処理ZnS蛍光体 10重量部を特級エチルアルコール 100重量部に分散させた後、チタニウムテトライソプロポキシド0.05重量部添加して5分間攪拌し、直ちに濾別し、24時間風乾後 100℃で24時

- 11 -

間乾燥して得られた  $TiO_2$  処理ZnS蛍光体を実施例1と同様に試験を行ない、その結果を第1表に記した。

#### 比較例3

未処理ZnS蛍光体 10重量部を特級エチルアルコール 100重量部に分散させた後、ジルコニウムテトラブトキシドを 1.5重量部添加して24時間攪拌後、1N HCl 0.04重量部、水0.15重量部を加えて、さらに24時間攪拌した。次いで1Nアンモニア水を滴下してpH 8とし、24時間攪拌後、スプレードライヤーにて250℃で噴霧乾燥して得られた $ZrO_2$ 処理蛍光体を実施例1と同方法、同条件で試験を行ない、その結果を第1表に記した。

#### 比較例4

シリコンテトラエトキシド5重量部とエチルアルコール5重量部混合した液を1Nアンモニア水90重量部に攪拌しながら滴下して沈降物を生じさせ、濾別後 100℃で24時間乾燥してシリカ粉とした。このシリカ粉20重量部と未処理の ZnS蛍光体80重量部をV型混合器で1時間混合したものを実施例

- 12 -

1と同様に試験を行ない、その結果を第1表に記した。

上記実施例および比較例において、電場発光素子の輝度寿命を調べたところ、本発明によって得られた金属酸化物処理ZnS蛍光体は、未処理のZnS蛍光体に比べて著しく輝度と寿命が改良された。また本発明に係る製品は金属酸化物の付着量を制御することにより高輝度・長寿命が得られ、比較例に示したように本発明により規定された以外の範囲では電場発光素子の輝度・寿命の双方を満足するものを得ることができなかった。さらに表面処理を行っていない金属酸化物と ZnS蛍光体の混合物においては、ZnS蛍光体の表面の Zn元素強度が規格内にあっても、輝度・寿命が改良されず本発明による表面処理方法がZnS蛍光体の高輝度・長寿命を得るのに優れた方法であることが確認された。

第 1 表

	Zn強度比(%)	輝 度 (nt)	寿 命 (t)
実施例 1	90	650	58
2	30	820	95
3	80	700	72
4	60	930	115
5	30	1050	102
6	50	580	125
比較例 1	100	500	35
2	95	500	35
3	10	300	98
4	75	420	38

注 Zn強度比=  $\frac{\text{処理ZnS蛍光体の表面Zn元素強度}}{\text{未処理ZnS蛍光体の表面Zn元素強度}} \times 100$

特許出願人 三 菱 金 属 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 松 井 政 広 (外 1 名)